

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275268

(P2002-275268A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup>   | 識別記号  | F I            | テマコード* (参考)     |
|------------------------------|-------|----------------|-----------------|
| C 0 8 G 85/00                |       | C 0 8 G 85/00  | 4 F 0 7 0       |
| B 2 9 B 7/88                 |       | B 2 9 B 7/88   | 4 F 2 0 1       |
| C 0 8 J 3/18                 | C E Z | C 0 8 J 3/18   | C E Z 4 J 0 3 1 |
| // B 2 9 K 101:10            |       | B 2 9 K 101:10 |                 |
| C 0 8 L 101:00               |       | C 0 8 L 101:00 |                 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) |       |                |                 |

(21) 出願番号 特願2001-75889 (P2001-75889)

(22) 出願日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 平田 仰二

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

Fターム (参考) 4F070 AA44 AA46 AC13 AD10 AE02  
EA04

4F201 AA36 BA01 BC01 BC13 BK02  
BK13 BK27

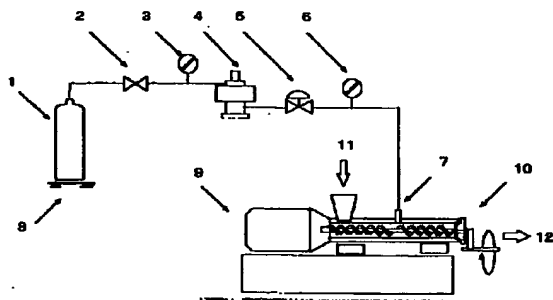
4J031 CA02 CA12 CA13 CA15 CA63  
CA79 CE05 CE09 CG03 CG07  
CG09 CG37 CG38 CG40

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂成形材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 加工時粘度の低下が必要な熱硬化性樹脂成形材料の製造において、高温高压状態のガスの溶媒効果を用いることにより、重大な影響を起こすことなく粘度低下が達成される。この手法を用いて、熱硬化性樹脂成形材料の押し出し造粒や基材高充填率化処方など、従来製造困難であった、熱硬化性樹脂成形物の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の方法に従うと、高压高温のガス状物質を熱硬化性成形材料の製造上の必要な時に有機溶媒状の可塑剤として作用した後、大気圧下で、容易に気化揮散させる事が可能である。従って、有機溶媒の使用が必要な工程において、その代替として自由に用いることができ、有機溶媒と同様な低粘度化を発現する事より、従来になかった製造方法が可能となった。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性樹脂配合物に、常温でガス状である物質を高温高圧状態で注入する事を用いて熱硬化性樹脂配合物の可塑性、低粘度化を行うことを特徴とする熱硬化性樹脂成形材料の製造方法

【請求項2】 原料の配合工程、配合物の混練工程、及び混練物の粒状化工程から少なくとも構成される請求項1記載の熱硬化性樹脂成形材料の製造方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機溶媒の代替として高温高圧のガス状物質を用いることにより、種々の加工を可能ならしめる熱硬化性樹脂成形材料の、製造時の低粘度化手法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に熱硬化性樹脂成形材料は、フェノールやエポキシなどの熱硬化性樹脂及び必要に応じ、硬化剤、触媒からなる反応系原料を、顔料や、表面処理剤或いは難燃剤など、機能を賦与するための添加剤、及び無機、或いは有機の充填材と混合した組成を持つ。さらに一般的に成形材料化のプロセスは、原料を配合し混合した上で、加熱しながら混練捏和し、冷却して粉碎し粒状化する工程により構成される。加熱する工程は、反応系原料である樹脂成分を溶融可塑性化し、充填材と一体化するために必要でありながら、過度の加熱履歴は樹脂成分の反応を進行させてしまう為に、できるだけ短時間で済ませる事が重要である。一方、樹脂成分の溶融時間が十分でないと、樹脂成分と充填材の一体化が進まず、例えば樹脂成分中に充填材が均質に分散しないとか、樹脂成分と充填材の間に剥離が生じるといった、性能上の欠陥を招く為に、樹脂成分が溶融可塑性化している時間は十分に確保する事が重要である。

【0003】 従来の成形材料化のプロセスにおいては、上記した、溶融可塑性化の時間を不必要な反応進行を防止できる範囲でバランスさせるために、迅速な加熱冷却の実施が行われてきた。即ち、溶融可塑性化に際しては、熱媒による加熱或いは、機械的剪断力により樹脂成分の温度を融点以上に上昇させ混練すると共に、混練終了後は迅速に冷却する。熱硬化性樹脂の硬化反応は不可逆反応で有るために、過度の溶融は回避し、溶融可塑性化時間が不足しているために性能の確保が不十分な部分については、再度、加熱工程に還元するといった対応が行われてきた。

【0004】 一方、特定の場合に限っては、有機溶媒が可塑性剤として利用されることもあった。この方法では、可塑性のための混練時に、樹脂に付加するべき熱エネルギーを軽減できる為、反応の進行を抑えたままで可塑性ができ、かつ、十分な可塑性低粘度化が行えるメリットはある。但し、添加された有機溶剤は必ず除去する事が必要で、有機溶媒乾燥を目的とした工程の追加を必要と

する。

【0005】 有機溶剤を乾燥により除去するためには、熱風や遠赤外線照射や、真空処理と言った処理が必要で、これらは結局、追加の熱履歴を伴ったり、高いコストを必要とすることになる。例えば、熱硬化性樹脂樹脂成形材料のうち、フェノール樹脂成形材料の製造工程に於いては、押し出し機や熱ロールを用いて配合物を可塑性溶融して混練する。得られた混練物は、冷却し、粉碎して粒状化するが、一般的にはフェノール樹脂の溶融時の粘度は十分に低粘度ではないため、過度の溶融時間を回避する範囲では、充填材との均質化が行えない部分が発生し問題であった。

【0006】 フェノール樹脂成形材料は、自動車や電気の各方面において、用いられているが、成形現場で粉塵による環境汚染や、品質問題を解決できないで居る。即ち、前記した充填材と樹脂部の意均質化が不十分な場合、これらは粉碎時に、60メッシュ以下の微粉となる為、その発生防止が必要であった。

【0007】 フェノール樹脂成形材料で微粉を含有しない様な製品を得る為の製法については、例えば特開昭52-59665号広報、特開昭59-190818号広報に見られるような押し出し造粒によるベレット化のような製造方法が検討されてきている。この方法は、微粉の発生が、主に粉碎工程に大きく原因を持つことに着目し、原因となる粉碎行為そのものを無くし、替わる粒状化方法として、押し出し造粒を行うものである。しかるに、押し出し造粒に於いては、フェノール樹脂成形材料の吐出時の粘度が高くて、適切な押し出し条件の確保が困難で、ダイに掛かる圧力が高くなり過ぎるために、樹脂の温度が上昇して硬化反応を起こしたり、極端な場合にはダイそのものの変形破損を起こしたりするために、処方側で低粘度原料を使う等の対応が必要となり、結果として物性に確保に必要な処方設計を逸脱してしまう。

【0008】 その対応の一つとして、有機溶剤であるメタノールを添加することで、粘度を下げ、押し出し時の抵抗を低減する手法もあるが、この手法では、先述したように熱風処理などが必要で、工程の増加を招いてしまい、問題である。この例は、有機溶媒による可塑性現象は有効な手段と分かっているが、有機溶媒の乾燥除去が避けられず、二律背反を克服できないケースである。

【0009】 又、同じく熱硬化性樹脂成形材料であるエポキシ樹脂成形材料では、特に半導体封止用途などにおいて、充填材であるシリカの配合率増加が行われてきたが、樹脂成分の配合率が低下すると、シリカと樹脂成分との均質化において、十分な粘度低下を確保する事が困難となり、品質の不安定化を来す。この場合も、低配合率の樹脂に有機溶媒を加えると均質化に必要な粘度低下は確保できるものの、有機溶媒の除去が必要で、その両立が困難である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機溶剤の可塑剤としての使用を制限されていた熱硬化性樹脂成型材料の製造において、有機溶剤の代替に、高温高压のガス状成分を用いる事で、目的とする可塑化効果を有機溶媒相当に得ることができ、一方ガス状成分の除去は、大気下に置くことで自然に進行することより、従来は困難であった製造方法を可能にすることにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱硬化性樹脂配合物に、常温でガス状である物質を高温高压状態で注入する事を用いて熱硬化性樹脂配合物の可塑化、低粘度化を行うことを特徴とする熱硬化性樹脂成型材料の製造方法、並びに、原料の配合工程、配合物の混練工程、及び混練物の粒状化工程から少なくとも構成される前記の熱硬化性樹脂成型材料の製造方法である。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明で用いる熱硬化性樹脂配合物は、熱硬化性樹脂に添加剤を配合したものである。熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の一般的なものをを用いることができ、その種類は特に限定されない。添加剤としては、硬化剤、硬化促進剤、フィラー等が挙げられるがその種類は特に限定されない。

【0013】本発明で用いる常温でガス状である物質とは、室温常圧では気体である一般的な物質を指す。本発明では、この常温でガス状である物質を高温高压状態にして用いる。例えば窒素や、二酸化炭素は、圧力を上げても、引火性があるわけではなく、大気中に通常見受けられる物質である。例えば二酸化炭素は液体二酸化炭素の形でボンベに封入されてハンドリングされ、工業原料や、冷却用のキャリアとして、一般的に使用される為、本発明の実施には好ましい。

【0014】また本発明は、少なくとも原料の配合工程、配合物の混練工程、及び混練物の粒状化工程から構成される。例えばフェノール樹脂成型材料の押し出し造粒においては、押し出しダイスの前で、高温高压のガス状成分を吹き込むことにより、押し出し時の粘度を下げられる。これにより、ダイスに掛かる圧力は低減されて、樹脂の異常昇温による反応の暴走リスクが回避され、かつ圧力により、ダイを変形破損するような事態が避けられる。かつ、押し出されたペレット中の高温高压のガス状物質は、大気下に晒されたと同時に、揮発揮散してしまう。有機溶媒の添加による際に必要であった、加熱などの処理は一切不要で、単に押し出すことで不要なガス状成分が自動的に除去される。

【0015】即ち、高温高压の二酸化炭素をフェノール樹脂成型材料の、混練押し出しに於いて添加すると、あたかも溶剤による可塑化現象と同様な粘度低下を起こし、細孔を設けたダイスより押し出すと、低粘度化しているためにダイスに過負荷を起こすことなく順調に作業が行える。押し出されたフェノール樹脂成型材料は大気

に解放される為、溶解していた二酸化炭素は迅速に大気中に揮散する。ダイスの細孔より低粘度の状態で押し出された、線状の成型材料からは脱二酸化炭素による低粘度状態からの粘度回復が起こる、本来の粘度に復帰したフェノール樹脂成型材料は硬くなるために、切断刃への粘着もなく、切断が容易になり、ペレット状の切断加工もスムーズに行える。

【0016】このようにして、従来は困難であったペレット状押し出し方式による顆粒化が可能となると、従来の客先の成形現場でトラブルの元凶であった微粉を高いコスト負担なしで防止できる。又、エポキシ樹脂成型材料のうち、フィラー配合率が高い場合は、均質なコンパウンド化が困難になってきていたが、やはり、高温高压のガス状成分の可塑化効果により、樹脂分が低粘度化するために、少量配合の樹脂でも十分なコンパウンド化ができて、結果として高品位の成型物を生産する事ができる。

【0017】物質を高温高压にすると、亜臨界を経て超臨界に至る。常温でガス状の物質例えば二酸化炭素の場合は、臨界圧力は6.2MPa、臨界温度は31.1℃であって、昇温、昇圧に従って、亜臨界から超臨界に至る。このような状態の二酸化炭素は有機溶媒と同様な挙動を示し、その工業的利用としては、例えば特開昭61-268762号広報に見られるようなフレーバー成分の分離精製などに古くから用いられている。この場合は、抽出タンク内で二酸化炭素を増圧するが、混練時の有機溶媒代替としても、同様に用いる事が可能である。

【0018】この場合の二酸化炭素は、油圧、機械式、空圧式など、高压を発生しうるプースター型のポンプを用いて増圧し、配管を通して混練機に接続し、混練機の途中から、あたかも液体原料を添加するためのノズル孔を用いて注入する事により、成型材料に添加する事ができる。成型材料への注入位置は、その溶融が開始する位置より吐出孔側にする。成型材料は混練機内部で加熱されているため、高压状態で添加された二酸化炭素は、自動的に樹脂温度の影響を受けて、高温になり、本来の溶媒効果を発揮しうる状態に至る。

【0019】以下に実施例である、図1の設備及びフロー概略図を用いて、本発明の製造方法を詳細に説明する。ガスボンベ(1)に充填された二酸化炭素を圧力計(3)でモニターしつつ減圧バルブ(2)を開閉して高压コンプレッサー(4)に供給する。(株)フジキン製の高压コンプレッサー(4)(商品名 プロバイダー)型式150WGを用いて増圧すると、最大6.47MPaの吐出圧に至るので、圧力計(6)を見ながら流量調整バルブ(5)を調整して、高压ガス注入孔(7)に至る二酸化炭素の流量を調整する。この際、二酸化炭素の流量はロードセル(8)によってもモニターする。成型材料の原料混合物(11)は混練機内で溶融混練されるが、この状態の原料混練物に、あたかも液体原料を注入

するように、この高圧ガスを注入する。

【0020】注入に際しては、混練機における吐出速度に連動して、必要な二酸化炭素量を注入するために、前記した圧力や重量などを有したフィードバック機構を利用し、注入速度をコントロールする。また、混練機における注入孔の位置については、樹脂の溶融開始部分をガスが逆流しないような、樹脂圧が安定する場所にセットする。注入孔の形状については、樹脂の逆流により閉塞が起こらないよう注入孔先端と注入管内部径の大きさが逆転して、いわゆるラップ形状になっていない必要がある。

【0021】二酸化炭素注入後は、硬化性樹脂の混練工程は、樹脂混練粘度が低下する事を除いて、通常の運転と何ら変わる事が無い。成形材料は押し出しダイスを取\*

#### <基本配合処方A>

|   |       |
|---|-------|
| ・フェノールノボラック樹脂                           | 30.5% |
| (ポリスチレン換算 分子量 2500)                     |       |
| ・硬化剤 ヘキサメチレンテトラミン                       | 7.5%  |
| ・硬化促進剤 酸化マグネシウム                         | 0.5%  |
| ・ガラス繊維                                  | 55.5% |
| (チョップドストランド 単繊維径 15 $\mu$ m 繊維束長 3.0ミリ) |       |
| ・焼成カオリン                                 | 5.0%  |
| ・離型剤 カルナバワックス                           | 0.5%  |
| ・着色剤 カーボンブラック                           | 0.5%  |

#### 【0024】<評価方法>

(60 $\mu$ mバスマイク含有量)市販の振盪器(NIKKA ENGINEERING製)にJIS標準篩をセットして、10分間篩分した。

(樹脂の揮発分評価)成形材料粉末を105 $^{\circ}$ Cの乾燥機で2時間処理し、初期重量に対する乾燥減量率で揮発分を表現した。

(成型品曲げ強度)曲げ強度を評価した(JIS K 7171)

(スパイラルフロー)EMMI-I-66に準じたスパイラルフロー測定用の金型を用いて、金型温度175 $^{\circ}$ C、注入圧力460kg/cm<sup>2</sup>、硬化時間2分で測定した。単位はcm。

#### 【0025】2. 混練機押し出し安定性

(吐出樹脂の温度変化)押し出しダイから吐出される樹脂の温度を測定した。ダイ通過時の抵抗が大きい場合は吐出温度が時間経過と共に上昇し、最終的には樹脂の反応昂進に至るが、押し出しでの抵抗が小さい場合は、一貫して、定常温度が保たれる。押し出し時の温度変化を10分値、60分値で比較した

(吐出時の電流変化)又、ダイ通過時の抵抗が大きい場合は温度上昇に連動して、混練機の負荷電流も上昇するが、抵抗が小さい場合は、負荷電流も一定値を保つことができる為、定格の電流値に対する変動率で、運転安定性を表現した。

【0026】(実施例1)基本配合処方Aをヘンシェル※50

\*り付けてストランドに押し出し、ペレタイザーカッター(10)でペレット状に切断し造粒物(12)を得る。

【0022】本例では押し出し造粒の為に、低粘度化する場合を示したが、例えば工程の要求に従って、粘度が高いために均質化が困難でその解決のために低粘度化を目指す場合は、混練機に対して上記の例同様に、高圧ガスを注入し、配合物の混練条件を適切な範囲に設計し、通常の工程で、冷却粉碎し、成形材料化する。以下に実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。基本処方として下記ガラス繊維ノボラック型フェノール樹脂成形材料の配合を用いた。

#### 【0023】

※ミキサー(容量200リットル、回転数900rpm)で10分間予備混合し、同方向噛み合い二軸押出混練機(スクリュウ径D=50mm、押出機軸長さ=600mm、溶融混練部長さ=6D、スクリュウ回転数100rpm、吐出量30kg/hr)に供給した。液化炭酸ガスを高圧コンプレッサーで増圧し、25MPaで樹脂量に対し、重量比5%で混練機に注入した。吐出されてくるストランドを、ペレタイザーでカットし、ペレット状の成形材料組成物を得た。

【0027】(実施例2)基本配合処方Aをヘンシェルミキサー(容量200リットル、回転数900rpm)で10分間予備混合し、同方向噛み合い二軸押出混練機(スクリュウ径D=50mm、押出機軸長さ=600mm、溶融混練部長さ=6D、スクリュウ回転数100rpm、吐出量30kg/hr)に供給した。液化炭酸ガスを高圧コンプレッサーで増圧し、10MPaで樹脂量に対し、重量比10%で混練機に注入した。吐出されてくるストランドを、ペレタイザーでカットし、ペレット状の成形材料組成物を得た。表1に評価結果を示す。

【0028】(比較例1)実施例1において、高圧ガスの注入を行わず、実施例と同様に押し出し造粒処理した。実施例同様に表1に評価結果を示す。

【0029】(比較例2)実施例1において、高圧ガスの注入を行わず、5%のメタノールを注入した実施例同様に表1に評価結果を示す。

【0030】(比較例3)比較例2において、メタノー

ル含有分の除去のために、65℃×1時間の乾燥器による処理を行った。実施例同様に表1に評価結果を示す。\* 【0031】

|                   |                   | 実施例  |      |      | 比較例  |      |      |
|-------------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|
|                   |                   | 1    | 2    | 3    | 1    | 2    | 3    |
| 吐出樹脂<br>温度<br>(℃) | 運転開始10分時          | 94   | 93   | 93   | 93   | 92   | 94   |
|                   | 運転開始60分時          | 94   | 95   | 94   | 115  | 91   | 91   |
| 混練機電<br>流値<br>(A) | 運転開始10分時          | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
|                   | 運転開始60分時          | 102  | 99   | 101  | 130  | 95   | 95   |
| 評価結果              | スパイラルフロー<br>(cm)  | 63   | 63   | 62   | 45   | 99   | 63   |
|                   | 揮発分(%)            | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.13 | 0.25 | 0.15 |
|                   | 曲げ強度(MPa)         | 48   | 47   | 48   | 49   | 34   | 47   |
|                   | 80#バス微粉含有<br>量(%) | 1.6  | 1.6  | 1.7  | 1.6  | 0.9  | 1.3  |

## 【0032】

【発明の効果】本発明の方法に従うと、高压高温のガス状物質を熱硬化性成形材料の製造上の必要な時に有機溶媒状の可塑剤として作用した後、大気圧下で、容易に気化揮散させる事が可能である。従って、有機溶媒の使用が必要な工程において、その代替として自由に用いることができ、有機溶媒と同様な低粘度化を発現する事より、従来になかった製造方法が可能となった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例の設備及びフローを示す概略図。

## 【符号の説明】

※1 ガスボンベ

2 減圧バルブ

20 3 圧力ゲージ

1 高压コンプレッサー

5 流量調整バルブ

6 圧力計

7 高压ガス注入孔

8 ロードセル

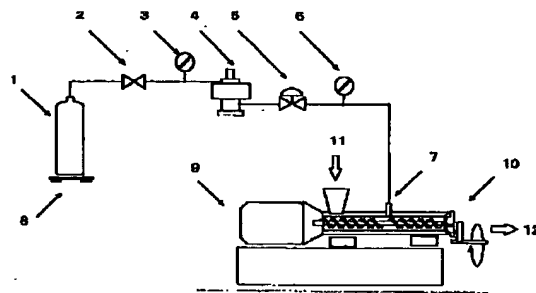
9 混練機

10 ベレタイザーカッター

11 成形材料原料混合物

※ 12 造粒物

【図1】



PAT-NO: JP02002275268A  
DOCUMENT- JP 2002275268 A  
IDENTIFIER:  
TITLE: METHOD FOR THERMOSETTING RESIN MOLDING MATERIAL  
PRODUCTION

PUBN-DATE: September 25, 2002

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME COUNTRY  
HIRATA, KOUJI N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME COUNTRY  
SUMITOMO BAKELITE CO LTD N/A

APPL-NO: JP2001075889

APPL-DATE: March 16, 2001

INT-CL (IPC): C08G085/00 , B29B007/88 , C08J003/18

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for thermosetting resin molding, with which in a method for thermosetting resin molding that requires reduction in viscosity in processing, reduction in viscosity is attained without exerting a serious influence by using a solvent effect of a gas in a high-temperature, high-pressure state and extrusion granulation, base high packing ratio treatment, etc., of thermosetting resin molding material conventionally having difficulty in production are carried out by using the method.

SOLUTION: After a thermosetting resin molding material is treated with a high-temperature, high-pressure gaseous substance as a plasticizer in an organic solvent state in a necessary time of its production and the substance can be readily vaporized and volatilized under atmospheric pressure. Consequently in a process for requiring the use of an organic solvent, the gaseous substance can be freely used as its substitute and the same change in viscosity as that of an organic solvent is developed. As a result, a method for thermosetting resin molding material production which has not existed conventionally can be provided.